

## REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 492.875	(12) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 27-6-80	
8105057		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 81.298/79 22.578/80 42.526/80	(32) FECHA 29-6-79 25-2-80 31-3-80	(33) PAIS Japón " " "
Int. CL <sup>3</sup> D21H1/2, R32B7/2, 29/00		

(4) FECHA DE PUBLICIDAD	(5) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(6) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------	---------------------------------	---------------------------------------

(7) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN PAPEL CON METAL DEPOSITADO"		
---	--	--

(7) SOLICITANTE(S) KITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD., (F8091-K180 (Sanseki)/YE)	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón	

(8) INVENTOR(ES) Akira HAYASHI, Yutaka HIROTA, Mutsuhiko TANAKA, Noritoshi MISHINA y Satoshi NAKAMURA.	
--	--

(9) TITULAR (ES) LOW ALBERICO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 75.266)	
---	--

(10) REPRESENTANTE LOW ALBERICO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 75.266)	
---	--

A.M.L.

Esta invención se refiere a un papel con metal depositado y a un método para su producción. Más específicamente, esta invención se refiere a un papel con metal depositado, especialmente, un papel con aluminio depositado, el cual conserva substancialmente las propiedades inherentes del papel y la baja permeabilidad al aire y a la humedad, y en el cual una capa lisa de metal depositado, que tiene un brillo metálico superior, está firmemente unida al papel de substrato, y a un método para su producción.

El papel con metal incorporado obtenido por unión de una hoja de aluminio a papel, a causa de su aspecto decorativo y de su baja permeabilidad al aire y a la humedad, es ampliamente utilizado en artículos a los que se desea proteger de la absorción de humedad o de la disipación de componentes volátiles, por ejemplo, como material para envolver artículos de confitería, tabacos, medicinas, etc., o como etiquetas. Un material compuesto obtenido mediante la unión de una hoja de zinc a papel se utiliza como condensador de papel.

Sin embargo, dicho papel con metal incorporado tiene el defecto de que, como la hoja de metal solamente puede reducirse de espesor en un grado limitado, y es posible provocar picaduras, el coste de producción aumenta, así como que las propiedades de la hoja de metal parecen provocar predominantemente una pérdida de las características del papel.

Como un medio para evitar tal defecto, puede ser posible depositar aluminio ó níquel, en vacío, sobre una o sobre ambas superficies del papel. El producto obtenido depositando en la hoja dícho metal, tiene una de las siguientes características:

P-  
todavía predominantemente las propiedades del papel propiamente dicho y muestra una elevada permeabilidad al aire y no es a prueba de humedad y, además, la superficie desigual del papel se reproduce como tal sobre la capa de metal depositada, la cual es extremadamente delgada. Por consiguiente, el producto no tiene brillo y carece de importancia en el recubrimiento del papel con metal. El condensador de papel mencionado anteriormente necesita tener una superficie lisa de un espesor uniforme, y estar libre de picaduras, pero el método de depositar zinc anteriormente mencionado no puede satisfacer este requerimiento.

También puede ser posible, como en una práctica convencional depositar en vacío un metal tal como aluminio o zinc, sobre una película plástica, y unir al papel la película plástica con depósito de metal. Con este fin, la película plástica debe tener propiedades autosortantes y debe ser considerablemente gruesa. Una lámina obtenida mediante la unión de dicha película plástica a papel, apenas conserva las características inherentes del papel, tales como propiedades de reventamiento y doblabilidad, y muestra intensamente las propiedades de la película plástica. De aquí que no tenga ningún sentido unir papel a la película plástica con depósito de metal.

Dé igual modo, también puede ser posible estratificar una película plástica sobre papel, y depositar un metal sobre la superficie de la película plástica de este estratificado. En este caso, el espesor de la película plástica puede reducirse en un grado mayor que en el caso de que se utilice la película plástica autosortante. Sin embargo, el efecto de la película plástica es moderado.

tante grande, y tienden a perderse las propiedades inherentes del papel. Además, tal método resultaría antieconómico, puesto que es necesario colocar un rollo de papel estratificado, de un gran diámetro, en un dispositivo discontinuo de formación de depósitos a vacío.

5 Un objeto de esta invención es proporcionar un papel con metal depositado, que conserva substancialmente las propiedades inherentes del papel, tales como propiedades de reventamiento, doblabilidad (flexibilidad), resistencia mecánica, alargamiento y dureza, y en el que una capa lisa de metal depositado, que tiene un brillo metálico superior, está firmemente unida al substrato de papel.

10 Otro objeto de esta invención es proporcionar un papel con metal depositado, que conserva substancialmente las propiedades inherentes del papel y tiene una baja permeabilidad al aire y a la humedad, y en el que una capa lisa de metal depositado, que tiene un brillo metálico superior, está firmemente unida al substrato de papel.

15 Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar un tal papel con depósito de metal, en el que las propiedades de la superficie metálica depositada no se perjudiquen ni siquiera cuando el papel está en estado apilado.

20 Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un método para producir tal papel con metal depositado.

25 De acuerdo con esta invención, se proporciona un papel con metal depositado, que comprende un substrato de papel, que tiene por lo menos sobre una superficie del mismo, un delgado recubrimiento continuo de una resina formada de polímeros, que tiene una alta adherencia al metal.

y una película metálica depositada sobre la superficie del recubrimiento de resina sobre el substrato de papel.

El rasgo característico del metal con depósito de papel proporcionado por la presente invención, es que un recubrimiento continuo de una resina formadora de película, que tiene una buena adherencia al metal, se proporciona como una capa intermedia para nivelar la superficie de un substrato de papel y para reforzar la adherencia entre el substrato de papel y una capa de metal depositado, con un espesor tal que no produzca una pérdida substancial de las propiedades inherentes al papel.

La "resina formadora de película, que tiene una buena adherencia al metal", utilizada en esta invención, incluye también resinas termoplásticas que no tienen ningún grupo polar, tales como copolímero de estireno/butadieno y polibutadieno. Las resinas termoplásticas sintéticas, que tienen por lo menos un grupo polar, tal como un grupo carboxilo, un grupo carboxilato (es decir, carboxilo en forma de una sal o éster), un átomo de halógeno, un grupo aciloxi o un grupo nitrilo, en particular aquéllas que contienen un grupo carboxilo o un grupo de sal carboxilato, tienen mejor adherencia al metal y, por lo tanto, se prefieren.

Ejemplos específicos de una tal resina que contiene grupos polares, se dan a continuación.

(1) Resinas olefínicas modificadas con carboxilo.

Las resinas de este grupo incluyen copolímeros de olefinas y ácidos carboxílicos  $\alpha, \beta$  -etilénicamente insaturados o sus derivados, y copolímeros injertados que resultan de injertar olefíncos carboxílicos  $\alpha, \beta$  -etilénicamente insaturados a una o más resinas poliméricas.

Las olefinas son, por ejemplo, aquellas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, buteno-1, 4-metil-1-penteno y hexeno-1. Ejemplos de los polímeros olefínicos son: polietileno, polipropileno, poli(buteno-1), poli(4-metil-1-penteno), copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/buteno-1, copolímero de etileno/4-metil-1-penteno, copolímero de etileno/hexeno-1, copolímero de propileno/buteno-1, y copolímero de 4-metil-1-penteno/deceno-1.

Ejemplos de los ácidos carboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, que han de ser copolimerizados o copolimerizados por injerto, con estas olefinas o polímeros olefínicos, incluyen ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, y ácido 1-undecilénico, y ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, tales como ácido maleico, ácido itaconico, ácido citrácónico y ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico. Ejemplos de los derivados de estos ácidos carboxílicos insaturados son derivados de ácidos carboxílicos convertibles en ácidos carboxílicos por reacción con agua, tales como anhidridos de ácido, ésteres, amidas de ácido e imidas de ácido. Estos ácidos carboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, o sus derivados, pueden copolimerizarse en una cantidad comprendida generalmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 45% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20% en peso, en el copolímero o copolímero de injerto.

Algunas veces, el copolímero o copolímero de injerto

to obtenido mediante la utilización de derivados de los ácidos carboxílicos, pueden convertirse en aquellos que contienen grupos carboxilo, por hidrólisis. Por lo menos alguno de los grupos carboxilo libres del copolímero o del copolímero de injerto que contienen carboxilo, pueden estar en forma de sales, tales como sales de metales alcalinos o sales de metales alcalino-térreos (por ejemplo, sales de potasio, sodio, calcio o zinc) o pueden estar iónicamente reticulados por estos metales.

Típicos ejemplos de estas resinas olefinicas modificadas por carboxilo, son: copolímero de etileno/ácido acrílico, copolímero de etileno/acrilato de metilo/ácido acrílico, copolímero de etileno/ácido metacrílico, copolímero de etileno/metacrilato de metilo/ácido metacrílico, polietileno injertado con ácido acrílico, polietileno injertado con anhidrido maleico, y polipropileno injertado con anhidrido maleico.

De éstas, son especialmente adecuadas las resinas ionómeras y las poliolefinas injertadas con ácido carboxílico  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturado, que tienen un índice de acidez comprendido entre aproximadamente 30 y aproximadamente 150, preferiblemente, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 130. Una resina ionómera típica es un producto de copolímero de etileno/ácido metacrílico, iónicamente reticulado con ión sodio o potasio, que tiene un contenido de unidades de ácido metacrílico de aproximadamente 5 a 45% en peso, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en peso. Si el contenido de unidades de ácido metacrílico excede del 45% en peso, una película macromolecular se forma en el polímero de la resina iónica.

resistencia al agua y escasa resistencia al calor. Si dicho contenido es inferior al 5% en peso, resulta mala la autodispersabilidad de la resina. Aproximadamente de 30 al 80% de las unidades de ácido metacrílico presentes están neutralizadas con iones sodio o potasio. Esta resina ionómera tiene auto-dispersabilidad como se describe en lo que sigue, y da una dispersión acuosa que tiene un pequeño tamaño de partícula y una buena estabilidad al almacenamiento.

5 (2) Resinas de vinilo que contienen halógeno.

10 Las resinas de este grupo incluyen resinas de cloruro de vinilo, tales como poli(cloruro de vinilo) y copolímero de etileno/cloruro de vinilo, resinas de cloruro de vinilideno, tales como poli(cloruro de vinilideno), copolímero de cloruro de vinilideno/butadieno/acrilato de metilo, y copolímero de cloruro de vinilideno/ácido acrílico, y poliolefinas cloradas, tales como polietileno clorado y polipropileno clorado. Estas resinas pueden ser utilizadas bien sea solas o en combinación una con la otra. Se prefieren las resinas de cloruro de vinilideno.

20 (3) Resinas de acetato de vinilo.

Las resinas de este grupo incluyen poli(acetato de vinilo), copolímero de acetato de vinilo/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímero de acetato de vinilo/maleato de dibutilo, y sus productos parcialmente saponificados.

25 (4) Resinas acrílicas.

Estas resinas incluyen homopolímeros o copolímeros de monómeros acrílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, o ésteres acrílicos de 1 a 8 carbonos con cloro acrílico o ácido ácido acrílico, tales como 2-chloro

lato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo y metacrilato de isobutilo, y copolímeros de una proporción principal de estos monómeros acrílicos con una proporción secundaria de otros comonómeros, tales como estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y etileno. Algunos ejemplos de copolímeros de monómero acrílico y de otros comonómeros son: copolímero de estireno/acrilato de butilo/metacrilato de butilo, copolímero de estireno/metacrilato de metilo/metacrilato de butilo y copolímero de estireno/metacrilato de metilo.

(5) Otras resinas que contienen grupos polares  
Copolímero de acrilonitrilo-butadieno.

Las resinas que contienen grupos polares, anteriormente ilustradas, pueden ser utilizadas bien sea por sí solas o en combinación una con la otra. De las resinas anteriores son las más adecuadas las resinas olefínicas modificadas por carboxilo.

Las resinas que contienen grupos polares pueden ser utilizadas como una mezcla con resinas compatibles que no tienen ningún grupo polar. Por ejemplo, las resinas olefínicas modificadas por carboxilo pueden ser mezcladas con resinas de acetato de vinilo, tales como copolímero de etileno/acetato de vinilo, su producto de saponificación, o resinas olefínicas tales como polietileno, polipropileno, poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno-1-buteno, copolímero de etileno/butadieno, terpolímero de etileno/propileno, butadieno, terpolímero de etileno/propileno/dicloropropeno, terpolímero de etileno/propileno/dicloropropeno, terpolímero de etileno/propileno/1,4-dicloro-2-buteno.

copolímero de propileno/1-buteno, copolímero de propileno/  
butadieno, y mezclas de estos polímeros. Cuando la resina  
que contiene grupos polares se utiliza en mezcla con una  
resina que no contiene ningún grupo polar, tales como las  
5 resinas olefinicas anteriormente mencionadas, la propor-  
ción de la resina exenta de grupos polares debe estar lími-  
tada a aquella que no reduce notablemente la adherencia de  
la mezcla de resina al metal. Aunque la proporción de mezcla  
10 do no es crítica, es deseable, generalmente, que la resina  
exenta de grupos polares se utilice en una cantidad de  
hasta un 50% en peso, preferiblemente de hasta un 40% en  
peso, con relación al peso total de estas dos resinas.

Desde el punto de vista de la facilidad de for-  
mación de un recubrimiento continuo, la resina anteriormen-  
15 te mencionada para la formación de la capa intermedia debe  
tener, deseablemente, un índice de fusión medido por el mé-  
todo ASTM D1238-57T de por lo menos aproximadamente 0,1  
gramos/10 minutos, preferiblemente, de por lo menos aproxi-  
madamente 0,5 g/10 minutos.

20 El papel de pasta natural se prefiere como subs-  
trato de papel al que ha de aplicarse la resina formadora  
de película anteriormente mencionada, que tiene una buena  
adherencia al metal. Pero los papeles de pasta sintética  
y los papeles que contienen pasta sintética, preparados a  
25 partir de una mezcla de pasta sintética y de pasta natural  
pueden utilizarse también como substrato de papel en esta  
invencción.

El término "substrato de papel", tal como se uti-  
liza en la presente memoria y en las reivindicaciones ai-  
gujadas, no solamente designa el papel de pasta sintética,

sino también el papel de pasta sintética y hojas de papel preparadas a partir de una mezcla de pasta natural y de pasta sintética.

Ejemplos de pasta natural son la pasta mecánica, la pasta química (pasta al sulfito o al sulfato, etc.), la pasta semiquímica, la pasta de papel usado, la pasta de algodón, y la pasta de cáñamo. Ejemplos de pasta sintética son las fibras cortas que tienen una longitud de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 mm, compuestas por una resina termoplástica, tal como polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), copolímero de estireno/acrilonitrilo, poliamidas y poliésteres. La formación de la hoja a partir de estos materiales de pasta puede efectuarse mediante la utilización de cualquier método en sí conocido. Por ejemplo, es posible dispersar los anteriores materiales de pasta, bien sea sólos o en forma de una mezcla en agua, y dar a la suspensión la forma de una hoja mediante una técnica convencional para la formación de la hoja en húmedo. Tal método por vía húmeda se utiliza generalmente en la formación de la hoja. Alternativamente, puede producirse una banda no tejida, mediante un método por vía seca, a partir de los materiales de pasta anteriores. En esta invención pueden utilizarse ambos métodos de formación de la hoja.

El papel que contiene pasta sintética utilizado en esta invención, puede ser una hoja formada a partir de una mezcla uniforme de pasta sintética y de pasta natural, un estucificado de hojas preparadas a partir de mezclas de pasta sintética y de pasta natural, en diferentes proporciones y formulaciones, un estucificado compuesto por

una capa de núcleo de hoja hecha de pasta natural, y una capa de superficie compuesta por una hoja hecha de pasta sintética sola o de una mezcla de pasta sintética y de pasta natural. La superficie de dicho papel que contiene pasta sintética puede tratarse con un cilindro caliente, o puede incorporarse a dicho papel una carga inorgánica, tal como arcilla. Como el papel de pasta sintética y el papel que contiene pasta sintética tienen resistencia al agua, tienen también resistencia al rizado cuando se recubren con una dispersión acuosa de la resina formadora de película la que se describirá en lo que sigue, y los papeles con depósito de metal preparados a partir de ellos son adecuados como papel para envolver. Además, debido a su aptitud para el moldeo por calor y a su aptitud para el cierre hermético por calor, los papeles con metal depositado resultantes son adecuados para producir recipientes para alimentos por embutición profunda.

Siempre que la resina formadora de película pueda nivelar la superficie desigual del substrato de papel y formar sobre él un recubrimiento continuo, aquella debe aplicarse en una capa tan delgada como sea posible, de tal manera que puedan conservarse substancialmente las propiedades inherentes del substrato de papel, tales como propiedades de reventamiento, doblabilidad (flexibilidad), resistencia mecánica, alargamiento y dureza. El espesor de la capa continua de la resina es diferente, dependiendo del tipo de la resina formadora de película utilizado. Generalmente, el espesor adecuado del recubrimiento de resina sobre el substrato de papel es de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 milímetros, preferiblemente, en aproximadamente

2 a aproximadamente 20 micras.

Por consiguiente, la resina formadora de película puede aplicarse al substrato de papel por cualquier método conocido que pueda dar un recubrimiento continuo muy delgado. Por ejemplo, dependiendo del tipo de la resina utilizada, es posible el recubrimiento en fusión o el recubrimiento en solución. Con el método de recubrimiento en fusión resulta difícil formar un recubrimiento continuo, liso y delgado. Con el método de recubrimiento en solución, la resina puede ser absorbida por el papel y, por lo tanto, las propiedades inherentes del papel tienden a alterarse. Se ha encontrado de acuerdo con esta invención, que puede formarse un recubrimiento continuo, muy delgado, de la resina, con mucha facilidad, aplicando sobre el substrato de papel un recubrimiento de una dispersión acuosa de la resina for  
madora de película y, por lo tanto, este método es el más conveniente en esta invención.

La dispersión acuosa de la resina formadora de película puede prepararse de una manera en sí conocida. Por ejemplo, puede prepararse aquella formando una dispersión acuosa de la resina formadora de película mediante polimerización en emulsión o mediante polimerización en suspensión; o bien volviendo a dispersar una resina formadora de película, preparada separadamente, en un medio acuoso. La concentración de la resina en la dispersión acuosa no es crítica, y puede variarse de acuerdo con el tipo de resina utilizado, etc. Para obtener una viscosidad adecuada para el recubrimiento, la concentración de sólidos de la dispersión acuosa deberá variarse entre aproximadamente 10 y 20% y la viscosidad de la misma, normalmente, dentro de

proximadamente 20 y aproximadamente 50% en peso, con relación al peso de la dispersión acuosa. Deseablemente, la resina dispersada en la dispersión acuosa está en forma de partículas que tienen el diámetro de partícula más fino posible.

5 Desde el punto de vista de la viscosidad de la dispersión acuosa, de la lisura del recubrimiento resultante, etc., es deseable que las partículas de la resina tengan un diámetro de partícula medio comprendido entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 20 micras, preferiblemente entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 15 micras.

10 Si los agentes emulsificantes, agentes tensioactivos y otros aditivos utilizados para llevar a efecto la polimerización en emulsión o la polimerización en suspensión, con el fin de preparar dicha dispersión acuosa, son volátiles, éstos pueden evaporarse cuando un substrato de papel recubierto con la dispersión acuosa se coloca bajo vacío para realizar el depósito a vacío. Como resultado de ello, es difícil producir un alto vacío o es necesario un prolongado período de tiempo para producir un alto vacío. Por consiguiente, cuando se utilizan tales aditivos, sus cantidades deben hacerse tan pequeñas como sea posible, por ejemplo, deben ajustarse a no más de aproximadamente un 5% en peso con relación al peso de la resina formadora de película en una dispersión acuosa. De lo contrario, se recomienda utilizar agentes emulsificantes de alto peso molecular o agentes tensioactivos que tengan baja volatilidad.

15 A este respecto, la resina olefínica modificada por carbonílico, en particular la resina ionómera y la policolefina impregnada con ácido carbonílico  $\alpha,\beta$ -etilénadicarbonico inactivado, es más resistente a la volatilidad que los otros.

03000

utilizada en esta invención, debido a que es auto-dispersable y puede ser dispersada de nuevo, en partículas finas, en un medio acuoso, y tiene una excelente adherencia a los metales.

La resina ionómera utilizada en esta invención es una resina termoplástica obtenida por copolimerización de la olefina y del ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, y neutralización de algunos o de la totalidad de los grupos carboxilo de la poliolefina que contiene carboxilo, resultante, con un metal tal como sodio, potasio, magnesio o zinc, para ionizarla. Esta resina tiene la propiedad de auto-dispersarse fácilmente en agua, sin utilizar un agente tensioactivo, para dar una dispersión acuosa. La dispersión acuosa de la resina ionómera se utiliza por sí sola o en forma de dispersión acuosa mezclada con una resina poliolefinica que no es inherentemente auto-dispersable, preparada por simple mezclado de aquella uniformemente con una resina compatible que tenga o no tenga un grupo polar, tal como un copolímero de etileno/acetato de vinilo o polietileno.

Por otra parte, puede prepararse fácilmente una dispersión acuosa de la poliolefina injertada con ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, añadiendo su resa fundida a agua caliente agitada, que contiene una sustancia básica (para los detalles del método para su preparación véase la memoria de patente británica número 1517628). Si en este momento se trata de la misma manera una mezcla de dicha poliolefina injertada con copolímero de etileno/sustituto de vinilo, polietileno, etc., puede formar una dispersión acuosa de la poliolefina injertada.

de tal resina poliolefínica no auto-dispersable. Específicamente tal dispersión acuosa mezclada puede formarse fácilmente, mezclando de 50 a 1 partes en peso de una poliolefina injertada con ácido carboxílico  $\alpha,\beta$  -etilénicamente insaturado que tiene un índice de acidez de aproximadamente 30 a 150, preferiblemente de 50 a 130, con de 50 a 99 partes en peso de una resina poliolefínica no auto-dispersable, compatible, tal como copolímero de etileno/acetato de vinilo o polietileno, fundiendo la mezcla y añadiendo la mezcla fundida y uniforme a agua caliente agitada que contiene un compuesto básico. Por consiguiente, la dispersión acuosa mezclada de la poliolefina injertada y de la resina poliolefínica no auto-dispersable, anteriormente mencionada, puede utilizarse también como la dispersión acuosa de la resina poliolefínica auto-dispersable, al igual que se puede utilizar la dispersión acuosa mezclada del ionómero, anteriormente mencionada.

La resina de poliolefina no auto-dispersable que  
puede utilizarse en combinación con el ionómero o con la  
poliolefina injertada incluye homopolímeros o copolímeros  
de  $\alpha$ -olefinas, tales como etileno, propileno, 1-buteno ó  
4-metil-1-penteno. Son ejemplos específicos los homopolíme  
ros tales como polietileno, polipropileno, poli(1-buteno) y  
poli(4-metil-1-penteno), y los copolímeros resinosos o  
cauchoides, tales como copolímero de etileno/propileno,  
copolímero de etileno/1-buteno, copolímero de etileno/buta  
dieno, terpolímero de etileno/propileno/1,3-butadieno, terpolí  
mero de etileno/propileno/ciclopentadieno, terpolímero de  
etileno/propileno/1,4-ciclohexadieno, copolímero de etile  
no/1-buteno, copolímero de propileno/1-buteno, copolímero de etile  
no/1,4-ciclohexadieno, copolímero de propileno/1,4-ciclohexadieno.

00000

ro de etileno/acetato de vinilo y un producto de saponificación del copolímero de etileno/acetato de vinilo. Estas resinas pueden ser utilizadas solas o en combinación unas con otras.

5                Cuando la dispersión acuosa de la resina poliolefínica auto-dispersable tiene una concentración de sólidos comprendida generalmente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 60% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 50% en peso, aquella tiene una viscosidad adecuada para el recubrimiento, y puede evitarse la formación de picaduras en la película aplicada como recubrimiento desde la dispersión acuosa. Si se desea, es posible reducir a un mínimo la penetración de la dispersión acuosa en el papel, ajustando su viscosidad con un espesante.

10              La dispersión acuosa preparada de la manera anterior, puede aplicarse como recubrimiento sobre el substrato de papel de la manera acostumbrada, por ejemplo, mediante recubrimiento por pulverización, mediante recubrimiento con rodillo, mediante recubrimiento por grabado, mediante recubrimiento por descarga, mediante recubrimiento con barra, etc. Usualmente, un recubrimiento da como resultado una superficie con metal depositado, de poco brillo, y tiende también a proporcionar un producto que tiene poca impermeabilidad frente a la humedad, a menos que la superficie del substrato sea lisa. Por consiguiente, es usualmente deseable efectuar el recubrimiento dos o más veces hasta que se obtiene la lisura deseada de la superficie recubierta. Por ejemplo, cuando se desea aplicar un recubrimiento de resina acrílica diluida al 40% en agua al substrato de papel

15              con una velocidad de 100 g/m<sup>2</sup> sobre el substrato de papel

20              con una velocidad de 100 g/m<sup>2</sup> sobre el substrato de papel

25              con una velocidad de 100 g/m<sup>2</sup> sobre el substrato de papel

30              con una velocidad de 100 g/m<sup>2</sup> sobre el substrato de papel

se obtienen mejores resultados aplicando como recubrimiento la dispersión acuosa 3 ó 4 veces, proporcionando un recubrimiento de resina de unos  $2 \text{ g/m}^2$  cada vez, que aplicando la dispersión acuosa como recubrimiento de una sola vez.

La cantidad total de la dispersión acuosa aplicada como recubrimiento no es crítica y puede variarse de acuerdo con el tipo de la resina utilizada, etc. En general, resulta ventajoso ajustar la cantidad total a entre aproximadamente 1 y  $30 \text{ g/m}^2$ , preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente  $20 \text{ g/m}^2$ , como cantidad de resina aplicada como recubrimiento.

Cuando se repite dos o más veces la aplicación de la dispersión acuosa como recubrimiento, se advierte frecuentemente que el recubrimiento de resina formado previamente repele a la dispersión acuosa que se aplica sobre ella como recubrimiento, haciendo que sea difícil dar sobre dicho recubrimiento de resina formado previamente un recubrimiento uniforme, y el depósito a vacío de un metal sobre el recubrimiento no uniforme resultante, da como resultado una capa metálica que no tiene brillo metálico inherente, la cual varía de color y, algunas veces, blanquea. Este fenómeno puede ocurrir cuando una dispersión acuosa que contiene la resina poliolefínica modificada con carboxilo, - autodispersable, y que está exenta de un agente tensioactivo, se aplica dos o más veces como recubrimiento. Este fenómeno puede evitarse mediante la incorporación a la dispersión acuosa, por lo menos después de un ciclo de recubrimiento, de un agente inmigrante para mejorar la inmigración de la superficie de recubrimiento, por ejemplo, un agente tensioactivo inmigrante, tal como: óxido de aluminio de granulación.

etileno, éter sec-butílico de polioxietileno, copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno, y polioxietileno nonilfenol. Sin embargo, como un agente tensioactivo como éste es generalmente de un peso molecular bajo, y es susceptible de volatilizarse durante una operación de hacer el vacío para depositar metal, haciendo difícil la obtención de un alto vacío, debe reducirse a un mínimo la cantidad de dicho agente humectante. Preferiblemente, la cantidad de este agente humectante debe limitarse a no más de un 5% en peso, preferiblemente a no más de un 3% en peso, con relación a la resina de la dispersión acuosa.

Los presentes inventores han encontrado ahora, que esta dificultad puede superarse mediante la adición de poli(alcohol vinílico) a la solución acuosa. El poli(alcohol vinílico) adecuado para esta finalidad se obtiene mediante saponificación del poli(acetato de vinilo) hasta un grado de saponificación de por lo menos un 75%, preferiblemente de por lo menos un 80%, y tiene una viscosidad, en forma de una solución acuosa al 4%, de por lo menos 3 centipoises (a 20°C), preferiblemente de 5 a 50 centipoises (a 20°C). Deseablemente, el poli(alcohol vinílico) no contiene substancialmente impurezas ni componentes volátiles. Si se desea, el poli(alcohol vinílico) puede utilizarse también en forma de un copolímero al azar con un ácido carboxílico  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado, tal como ácido acrílico o anhídrido maleico o su derivado, o con etileno como un comonomero.

La cantidad del poli(alcohol vinílico) es generalmente de hasta aproximadamente un 15% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,03 hasta aproximadamente 1% en peso, y más probablemente entre 0,1 hasta 3% en peso.

con relación al peso de la resina de la dispersión acuosa.

La dispersión acuosa aplicada como recubrimiento se seca a continuación. El secado puede efectuarse a la temperatura ambiente, pero, ventajosamente, a una temperatura correspondiente al punto de reblandecimiento de la resina aplicada como recubrimiento, o a una temperatura superior, pero inferior a una temperatura para la cual se degrada térmicamente el substrato de papel o el recubrimiento de resina, usualmente a una temperatura inferior a aproximadamente 200°C. Las condiciones de secado dependen también del diámetro de partícula de las partículas de resina de la dispersión acuosa. En general, el secado se realiza preferiblemente a una temperatura relativamente alta cuando el diámetro de partícula es grande, y a una temperatura relativamente baja cuando el diámetro de partícula es pequeño. En general, el secado puede realizarse a una temperatura de por lo menos 100°C, durante varios segundos a varios minutos. Cuando el recubrimiento se realiza en dos o más veces, el secado puede realizarse cada vez que se ha aplicado el recubrimiento. De lo contrario, el secado puede efectuarse a una temperatura baja, después de los recubrimientos primeros y subsiguientes, y a una temperatura alta, por encima del punto de reblandecimiento de la resina, después del recubrimiento final. De esta manera, puede formarse sobre el substrato de papel un recubrimiento continuo de la resina, que tenga un espesor comprendido generalmente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 30 micras, preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 micras.

Seguidamente, un metal se deposita a vacío sobre el recubrimiento de dispersión acuosa en el substrato de

S30080

—papel. El término "metal", tal como se utiliza en la presente solicitud, designa también aleaciones. Este depósito a vacío puede efectuarse de una manera en sí conocida. —  
5 Puede realizarse, por ejemplo, calentando un metal que ha de depositarse, hasta una temperatura por encima de su punto de fusión, en un alto vacío de, por ejemplo,  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  mm Hg. Ejemplos del metal a depositar incluyen aluminio, estaño, zinc, plomo, cobre, plata, oro, manganeso, magnesio, latón, níquel, cromo, aleación de níquel y cromo, aleación de níquel y hierro. El espesor de la película de metal depositada no es crítico, y puede variarse de acuerdo con la utilidad del producto final. En general, el espesor es de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 Å, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 Å.

15 La adherencia de la resultante película depositada de metal al substrato de papel, con intermedio del recubrimiento de resina, es buena y muestra un resultado satisfactorio en un ensayo ordinario de arrancamiento de cinta adhesiva.

20 El papel con metal depositado proporcionado por esta invención tiene un brillo metálico superior y un aspecto decorativo, y tiene una baja permeabilidad a los gases y a la humedad. Puede ser utilizado ampliamente, por ejemplo, para envolver alimentos, tabacos, medicinas, etc., y también como etiquetas, hilos de plata u oro, y condensadores de papel.

25 Dependiendo de los usos finales, es posible abollar la superficie con metal depositado, o comunicarle un color transparente o semi-transparente, o formar una capa hidrocarbonada para resistir la descomposición.

Cuando el papel con metal depositado de esta invención, por ejemplo, un papel con aluminio depositado, se utiliza en las aplicaciones anteriormente mencionadas, es usual que la superficie de la superficie con aluminio depositado sea tratada; por ejemplo, mediante impresión, aplicación de un recubrimiento de resina, o pegadura de una película plástica. Por consiguiente, la superficie de aluminio debe tener características superficiales adecuadas para tal tratamiento, por ejemplo, características de aptitud para la impresión o para la pegadura.

Intrínsecamente, la superficie de aluminio es químicamente activa y tiene una elevada tensión superficial y una buena adherencia para las cintas o adhesivos. En la mayoría de los casos, los papeles con aluminio depositado se almacenan o se utilizan en estado enrollado o apilado. En tales casos, la superficie de aluminio hace contacto directo con la superficie del substrato de papel del papel con aluminio depositado, y pueden perjudicarse las buenas características superficiales del aluminio.

Los presentes inventores efectuaron diversas investigaciones sobre la causa de este fenómeno y descubrieron el siguiente hecho. Todos los diversos substratos que se muestran en la tabla 1 siguiente, han sido superpuestos sobre la superficie de aluminio de un papel con aluminio depositado, inmediatamente después de efectuarse el depósito a vacío, y se dejaron en reposo. Cuando el substrato es papel, la tensión superficial de la superficie del aluminio se reduce radicalmente y su adherencia para las tintas se vuelve mala. Pero, cuando el substrato es una película de poliéster o una celulosa refina, no se altera el fi-

nómeno. Esto ha conducido al descubrimiento de que una substancia que contamina el aluminio ha de estar presente en el papel de substrato (papel de pasta natural) que ha de estar en contacto con la superficie de aluminio, y al entrar en contacto, esta substancia se mueve hacia la superficie de la capa de aluminio, para reducir de este modo la tensión superficial y la receptividad de la superficie del aluminio para la tinta.

Tabla 1

	<u>Substrato tocado</u>	<u>Tensión superficial (dinas/cm)</u>	<u>Adherencia para la tinta</u>
	Papel recubierto con caolín	33	1
	Papel exento de madera	34	1
	Simili	33	1
25	Película de poliéster	> 56	5

Observación 1: El substrato se superpone sobre la superficie de aluminio del papel con aluminio depositado, inmediatamente después del depósito a vacío, y se envejece el conjunto durante 3 días en una estufa a 40°C, bajo una carga de 5 g/cm<sup>2</sup>, y se utiliza como muestra de medida.

Observación 2: La tensión superficial se mide de acuerdo con ASTM D2578.

Observación 3: Una tinta de imprenta, blanca, asequible comercialmente, GNOST (un producto de la Toyo Ink Mfg., Co., Ltd) se aplica como recubrimiento sobre la superficie de aluminio, y se seca a la temperatura ambiente.

Se aplica a la muestra una adhesión adhesiva de celofana y se sujeta con un férula de 30°.

La zona de adherencia de la tinta después del ensayo de arrancamiento, se evalúa con arreglo a la siguiente escala:

Adherencia de la tinta	Zona de adherencia de la tinta (%)
5	100
4	menos de 100 y por lo menos 90
3	menos de 90 y por lo menos 75
2	menos de 75 y por lo menos 50
1	menos de 50.

Los presentes inventores han trabajado intensamente para eliminar la causa de degradación de las características superficiales de la capa de aluminio depositado en contacto con el papel y, por consiguiente, han encontrado que es eficaz disponer una capa de barrera para evitar la emigración de la substancia contaminante del substrato de papel a la superficie del substrato de papel opuesta a la capa de aluminio depositado. Se ha encontrado que el poli(alcohol vinílico) es especialmente eficaz como tal resina formadora de barrera, en contraste con los látex del tipo del cloruro de vinilideno o las emulsiones acrílicas, que producen solamente un ligero efecto. Se ha encontrado que el poli(alcohol vinílico) proporciona un efecto suficiente incluso cuando se utiliza una cantidad muy pequeña.

Por consiguiente, la presente invención proporciona también un papel con metal depositado, que comprende un substrato de papel, un recubrimiento continuo y delgado de una resina formadora de película sobre una superficie del mismo, una película de metal depositada sobre la superficie de dicho recubrimiento de resina, y una

OBRA

recubrimiento delgado y continuo sobre la otra superficie de dicho substrato de papel.

El recubrimiento de poli(alcohol vinílico) puede aplicarse antes o después de la operación de depositar a vacío un metal. Generalmente, es conveniente formar una capa delgada y continua de poli(alcohol vinílico), aplicando como recubrimiento una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) antes del depósito a vacío sobre dicha superficie del substrato de papel, que no lleva el recubrimiento continuo de la resina formadora de película.

Puede utilizarse el mismo poli(alcohol vinílico) que se ha descrito anteriormente. El recubrimiento puede realizarse con una solución acuosa que tenga una concentración comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10% en peso, una vez o varias veces, de una manera en sí conocida, por ejemplo, por recubrimiento mediante pulverización o por recubrimiento con rodillo. La cantidad total del recubrimiento está comprendida, generalmente, entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 5 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 1,0 g/m<sup>2</sup>, calculados como sólidos.

Puede formarse así, sobre una superficie del substrato de papel, una capa de barrera de poli(alcohol vinílico) que tenga un espesor comprendido, usualmente, entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 5 micras, preferiblemente, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 1,0 micras.

Cuando el papel con metal depositado, resultante, que viene para sobre la otra superficie, procederá de la

te una capa de aluminio depositado, sobre una superficie del mismo y una capa de barrera de poli(alcohol vinílico) sobre la otra, se coloca en estado enrollado o apilado, la superficie de metal depositado del papel hace contacto, no con el substrato de papel, sino con la capa de poli(alcohol vinílico) formada sobre la superficie del substrato de papel, y la substancia contaminante contenida en el papel no perjudica ya las características superficiales de la capa de aluminio, tales como su aptitud para la impresión o sus características de pegadura.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención más específicamente.

Ejemplos 1 a 16

Cada una de las dispersiones acuosas de resinas A a F descritas a continuación, fue aplicada con rodillo sobre una superficie de una hoja de papel exento de madera (gramaje 64 g/m<sup>2</sup>) en las cantidades mostradas en la Tabla A y el número de veces indicado en la Tabla A., para obtener un papel que tiene un recubrimiento de resina con un espesor de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 micras. El secado se efectuó a 120°C, durante 5 segundos cada vez con el espesor de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 micras.

En un dispositivo para depositar a vacío, mantenido a 10<sup>-4</sup> mmHg, se depositó aluminio (pureza 99,99%) sobre la superficie del recubrimiento de resina del papel resultante, mediante un método de calentamiento por resistencia de tipo de embarcación, para formar una película de aluminio depositado que tiene un espesor de aproximadamente 500 Å sobre la superficie del recubrimiento de resina.

Estas dispersiones contienen las siguientes materias:

el recubrimiento de resina sobre el papel exento de madera, tenían las siguientes composiciones.

#### Dispersión acuosa A

Una dispersión acuosa que tenía una concentración de sólidos del 35% en peso y que había sido preparada por dispersión mecánica de una mezcla fundida de 90 partes en peso de polietileno (densidad 0,92 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión 23 g/10 minutos) y polietileno injertado con ácido acrílico (índice de acidez 100, viscosidad intrínseca medida en solución en decalina 0,8, punto de fusión 124°C) en un diámetro de partícula medio de aproximadamente 10 micras, en agua, que tenía disuelto en ella hidróxido potásico.

#### Dispersión acuosa B

Una dispersión acuosa que tenía una concentración de sólidos del 27% en peso y una viscosidad de 500 centipoises a 25°C, y que había sido preparada por dispersión mecánica de una resina ionómera (una sal sódica de copolímero de etileno/ácido metacrílico que tiene un contenido de unidades de ácido metacrílico del 15% en peso, un grado de neutralización de 59% en moles, una densidad de 0,95 g/cm<sup>3</sup>, un punto de fusión de 87°C, y un índice de fusión de 0,9 g/10 minutos a 190°C mediante ASTM D1238-57T), en un diámetro de partícula medio de aproximadamente 0,1 micras, en agua.

#### Dispersión acuosa C

Una emulsión asequible comercialmente, de un polímero del tipo de cloruro de vinilideno (copolímero de cloruro de vinilideno/butadieno/acrilato de metilo, un producto de Kuraray Chemical Industry Co., Ltd.) que tenía una concentración de sólidos del 30% en peso.

Dispersión acuosa D

Una emulsión asequible comercialmente, de un polímero acrílico (copolímero de estireno/acrilato de butilo/metacrilato de butilo) que tenía una concentración de sólidos del 42,5% en peso.

5

Dispersión acuosa E

Un látex de caucho de copolímero de estireno/butadieno, comercialmente asequible (un producto de Nippon Zeon Co., Ltd.), que tenía una concentración de sólidos del 50% en peso.

10

Dispersión acuosa F

Un látex de caucho de copolímero de nitrilo-butadieno, comercialmente asequible, (un producto de la Nippon Zeon Co., Ltd.) que tenía una concentración de sólidos del 50% en peso.

15

Cuando la dispersión acuosa A o B se aplicó como recubrimiento, dos o más veces, se añadió éter laurílico de polioxietileno a las dispersiones acuosas A o B aplicadas como recubrimiento en los ciclos de recubrimiento seguidos y subsiguientes. La cantidad de éter laurílico de polioxietileno fue del 0,2% con relación al peso de la dispersión, en el caso de la dispersión acuosa A, y de 0,05% en peso con relación al peso de la dispersión, en el caso de la dispersión acuosa B.

20

25

Las propiedades de los papeles con aluminio depositado, resultantes, se determinaron por los siguientes métodos.

## (1) Resistencia al arrancamiento

Se aplicó una cinta adhesiva de celofano a la superficie de la capa de aluminio. Se aplicó el siguiente procedimiento:

capa

se arrancó para examinar la adherencia de la capa depositada.

(ii) Permeabilidad a la humedad.

Determinada de acuerdo con ASTM D1434-58, a una temperatura de 40°C y a una humedad relativa del 90% (unidades : g/m<sup>2</sup>, 24 horas).

(iii) Grado de brillo.

Determinado con un ángulo de proyección de luz de 45° y un ángulo de recepción de luz de 45°, utilizando un aparato medidor del brillo, automático, de ángulo variable, VG-107 (un instrumento construido por Nippon Denshoku Kogyo K.K.) de acuerdo con ASTM D1223-57T.

Los resultados se muestran en la Tabla A.

Los papeles con aluminio depositado conservaron substancialmente la resistencia mecánica, el alargamiento y la dureza del papel exento de madera utilizado como substrato.

20

25

30

Table A

Ejemplo	Suspensión acuosa		Propiedades del papel con aluminio depositado.		
	Tipo	Cantidad total aplicada (g/m <sup>2</sup> )	Número de ciclos de recubrimiento (contando de sólidos, g/m <sup>2</sup> )	Resistencia al arranque-miento	Permeabilidad a la humedad (g/m <sup>2</sup> , 24 horas)
1	A	4	1	Buena	4000
2	"	8	"	"	2500
3	"	12	"	"	1000
4	"	8	2	"	40
5	"	"	4	"	-
6	B	2	1	"	3500
7	"	4	"	"	50
8	"	8	"	"	2000
9	"	4	2	"	300
10	"	8	"	"	5
11	"	"	4	"	4
12	C	6	1	"	200
					100

Tabla A (Continuación)

Ejemplo	Dispersión acuosa			Propiedades del papel con aluminio depositado.		
	Tipo	Cantidad total aplicada como recubrimiento (contenido de sólidos, g/m <sup>2</sup> )	Número de ciclos de recubrimiento	Resistencia al arranque	Permeabilidad a la humedad (g/m <sup>2</sup> , 24 horas)	Grado de brillo
1.3	C	10	2	Buena	8	200
1.4	D	6	"	"	-	50
1.5	E	"	3	"	300	300
1.6	F	"	"	"	200	140
Papel exento de madera, sin tratar						
Hoja de aluminio (10 micras de espesor)						
				55.00	-	520 (superficie brillante) 140 (superficie posterior)
				1		

Ejemplos 17 a 23

Una resina ionómera (una sal sódica de un copolímero de etileno/ácido metacrílico, que tenía un contenido de unidades de ácido metacrílico del 15% en peso, una densidad de  $0,95 \text{ g/cm}^3$  y un grado de neutralización de 59% en moles) se dispersó mecánicamente en agua, para preparar una dispersión acuosa que tenía una concentración de sólidos del 20% y que contenía partículas de resina con un diámetro medio de partícula de aproximadamente 0,1 micras. Separadamente, un poli(alcohol vinílico) (nº H, un producto de Kuraray Co., Ltd; grado de polimerización 1700, grado de saponificación aproximadamente 99,9%, viscosidad en forma de solución acuosa al 4%, aproximadamente 30 centiposises) se disolvió en agua para formar una solución al 10%, y se añadió, en las proporciones mostradas en la Tabla B, a la dispersión acuosa de la resina ionómera preparada como anteriormente.

La dispersión acuosa mezclada resultante se aplicó tres veces como recubrimiento sobre una superficie de papel exento de madera (gramaje  $54 \text{ g/m}^2$ ) mediante un aparato de recubrir con rodillo, en una proporción de  $2 \text{ g/m}^2$  en cada ciclo de recubrimiento. El secado del recubrimiento se efectuó a  $120^\circ\text{C}$ , durante 5 segundos cada vez, para obtener un papel exento de madera que tenía una capa de resina aplicada como recubrimiento, con un espesor de aproximadamente 6 micras. El aluminio se depositó a vacío sobre el papel exento de madera y provisto de recubrimiento, de la misma manera que en los ejemplos 1 a 16, en un dispositivo para depositar a vacío, mantenido a  $-100^\circ\text{C}$ , para formar una película de aluminio dorado que tenía un espesor de apro-

ximadamente 500 Å sobre la superficie del papel recubierta de resina. La resistencia al arrancamiento, la permeabilidad a la humedad y el grado de brillo del papel resultante, se determinaron de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 16. Los resultados se muestran en la Tabla B.

Tabla B

Ejemplo	Composición de la película aplicada como recubrimiento (% en peso)		Propiedades del papel con aluminio depositado		
	Ionómero	Poli(alcohol vinílico)	Resistencia al arrancamiento	Permeabilidad a la humedad (g/m <sup>2</sup> )	Grado de brillo
17	99,97	0,003	Buena	5	300-400
18	99,95	0,05	"	"	400
19	99,9	0,1	"	"	400
20	99	1	"	"	390
21	95	5	"	"	300
22	90	10	"	7	270
23	85	15	"	10	180

En el Ejemplo 17, el grado de brillo oscilaba entre los límites indicados. Esto sugiere variaciones del grado de brillo y, quizás, algún "fenómeno de repulsión" que ha tenido lugar durante la aplicación del recubrimiento. En los otros ejemplos, el fenómeno de repulsión no tuvo lugar.

En el ejemplo 23, la capa de aluminio depositado blanqueó algo.

Ejemplo 24

Una solución acuosa al 5% de poli(alcohol vinílico) comercialmente aceptable (C-15, un producto de Shinetsu Chemical Co., Ltd.; grado de saponificación 90,5%; viscosidad

dad en solución acuosa al 4%, 22 centipoises) se aplicó como recubrimiento, en una sola operación, sobre una superficie de papel recubierto con caolín, comercialmente asequible (fabricado por Fuji Kakoshi K.K.; gramaje aproximadamente 52 g/m<sup>2</sup>), en una cantidad de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 o 0,5 g/m<sup>2</sup>, como sólidos, y se secó durante 10 segundos, soplando aire caliente a 120°C contra la superficie recubierta. Sobre el papel se formó una capa de barrera de poli(alcohol vinílico) que tenía un espesor de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 micras.

Una dispersión acuosa mixta, obtenida mediante la adición de 0,1 % en peso del mismo poli(alcohol vinílico) que se ha mencionado anteriormente, a la misma dispersión acuosa de resina ionómera que se ha utilizado en los Ejemplos 17 a 23, se aplicó como recubrimiento sobre la otra superficie del papel, mediante un aparato de recubrir con rodillo, por tres veces, en una proporción de aproximadamente 2 g/m<sup>2</sup> en cada ciclo de recubrimiento. En cada ciclo de recubrimiento la capa aplicada como recubrimiento se secó a 120°C durante 5 segundos. De esta manera, se formó sobre el papel un recubrimiento de resina que tenía un espesor de aproximadamente 6 micras. Seguidamente, en un dispositivo de depositar a vacío mantenido a 10<sup>-4</sup> mmHg, se depositó a vacío aluminio sobre el recubrimiento de resina, para formar una capa de aluminio depositado que tenía un espesor de 500 Å.

La superficie de aluminio depositado tenía una buena resistencia al arranqueamiento, una permeabilidad a la humedad de 2 g/m<sup>2</sup>. 24 horas, y un grado de brillo de 700.

Se compararon dos muestras de papel con el mismo

depositado; inmediatamente después del depósito a vacío, y se superpusieron de tal modo que la capa de aluminio estuviera en contacto con la capa de poli(alcohol vinílico). Mediante los métodos de ensayo mostrados en la tabla 1 anteriormente, se determinaron las variaciones, en función del tiempo, de la tensión superficial y de la adherencia para la tinta de la superficie de aluminio. Los resultados se muestran en la Tabla C.

Tabla C

Experi- mento Nº	Cantidad de poli- alcohol vinílico aplicada como re- cubrimien- to ( $\text{g/m}^2$ )	Tensión superficial de la su- perficie de aluminio (dinas/ cm) después de un reposo de			Adheren- cia de la tinta al cabo de 3 días de enveje- cimiento.
		1 día	3 días	5 días	
1	0	34	33	33	1
2	0,1	36	34	33	2
3	0,2	42	36	34	4
4	0,3	> 56	50	40	5
5	0,4	> 56	> 56	50	5
6	0,5	> 56	> 56	> 56	5

Se cree generalmente que para fines prácticos, la tensión superficial de la superficie de aluminio es de por lo menos 36 dinas/cm después de un reposo de 3 días, deseablemente de 5 días, a 40°C. Es evidente que el papel con aluminio depositado de acuerdo con esta invención, muestra un comportamiento práctico cuando la cantidad de poli(alcohol vinílico) aplicada como recubrimiento es tan pequeña como de  $0,2 \text{ g/m}^2$ . Inmediatamente después del depó-

sito a vacío, la superficie de aluminio depositado tenía una tensión superficial superior a 56 dinas/cm.

Ejemplos 25 a 32.

Una solución acuosa al 5% del mismo poli(alcohol vinílico) que se ha utilizado en el Ejemplo 24, se aplicó como recubrimiento sobre una superficie de un producto similar al papel denominado Simili (pasta química 100%; gramoje 52 g/m<sup>2</sup>), en una sola operación, de tal manera que el poli(alcohol vinílico) aplicado como recubrimiento fue de 0,4 g/m<sup>2</sup>. El recubrimiento se secó mediante aire caliente a 120°C, durante 10 segundos, para formar papel que tenía una capa de poli(alcohol vinílico) con un espesor de aproximadamente 0,4 micras.

Cada una de las dispersiones acuosas A a F descritas en los Ejemplos 1 a 16, y las dispersiones acuosas G y H indicadas a continuación, se aplicaron como recubrimiento, por cuatro veces, sobre la otra superficie del papel, en una proporción de 4 g/m<sup>2</sup> en cada ciclo de recubrimiento, y se secaron con aire caliente a 120°C, durante 12 segundos. Seguidamente, se depositó aluminio a vacío sobre el recubrimiento de resina, para proporcionar una película de aluminio depositado que tenía un espesor de 600 Å.

Los papeles resultantes con aluminio depositado se sometieron a ensayo de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 6, y los resultados se muestran en la Tabla D.

Dispersión acuosa G.

Una emulsión acrílica de un copolímero de estireno/acrilato de metilo/acrilato de butilo (un producto de la Nippon Carbide Company, Inc.; concentración de sólidos 45%).

Dispersión acuosa H

Una emulsión de poli(acetato de vinilo) (un producto de la Nippon Carbide Company Ltd.; concentración de sólidos 46%).

Tabla D

Ejem- plo	Tipo de disper- sión acuosa	Propiedades del papel con aluminio de- positado		
		Resistencia al arranca- miento	Permeabilidad a la humedad (g/m <sup>2</sup> . 24 ho- ras)	Grado de bri- llo
25	A	Buena	5	300
26	B	"	0,2	1100
27	C	"	0,4	620
28	D	"	610	240
29	E	"	200	1020
30	F	"	150	500
31	G	"	68	780
32	H	"	19	1140

Ejemplos 33 a 41

Poli(alcohol vinílico) se aplicó como recubrimiento sobre una superficie de Simili de la misma manera que en el Ejemplo 24, y una dispersión acuosa de cada una de las resinas ionóneras (una sal sódica parcial de un copolímero de etileno/ácido metacrílico) mostradas en la Tabla E siguiente, se aplicaron como recubrimiento sobre la otra superficie. Seguidamente, se depositó a vacío aluminio sobre el recubrimiento de resina, para formar una capa de aluminio que tenía un espesor de 700 Å.

Las propiedades de las disperiones acuosas citadas deben ser comparadas con la tabla D.

Tabla E

Designación de la dispersión acuosa	Propiedades de la resina ionómera			Propiedades de la dispersión acuosa		
	Contenido de unidades de ácido metacílico (% en peso)	Grado de neutralización (% en molles)	Punto de fusión (°C)	Tamaño de partícula (micras)	Viscosidad (centipoises)	Concentración (% en peso)
I	10	25	96	7	125	48
J	12	48	90	0,25	506	39
K	13	17	88	0,38	1660	30
L	14	42	-	0,24	226	39
M	15	59	87	0,05	1000	27

Las condiciones de recubrimiento y las propiedades de los papeles con metal depositado, se muestran en la Tabla F.

Tabla F

Ejemplo	Dispersión acuosa	Propiedades del papel con metal depositado		
		Condiciones de recubrimiento	Nº de círculos de recubrimiento	Permeabilidad a la humedad (g/m <sup>2</sup> )
33	I	12	3	1,2
34	J	"	"	0,9
35	K	"	"	1,1
36	L	"	"	1,0
37	M	"	"	0,7
38	"	2	1	3500
39	"	4	2	5
40	"	6	3	2,1
41	"	8	4	0,9
				350
				440
				730
				520
				860
				200
				340
				620
				850

Ejemplo 42.

El mismo poli(alcohol vinílico) que se utilizó en el Ejemplo 24 se aplicó como recubrimiento en una proporción de  $0,4 \text{ g/m}^2$  sobre una superficie de Simili comercialmente asequible (un producto de Kasuga Paper-Making Co., Lts.; gramaje  $52 \text{ g/m}^2$ , anchura 700 mm) de la misma manera que en el Ejemplo 24, para obtener un recubrimiento de poli(alcohol vinílico) que tenía un espesor de aproximadamente 0,4 micras después del secado. Una sal sódica de un copolímero de etileno/ácido metacrílico se aplicó como recubrimiento sobre la otra superficie del papel, en una proporción de  $7 \text{ g/m}^2$ , de la misma manera que en el Ejemplo 24, para formar un recubrimiento de resina que tenía un espesor de aproximadamente 7 micras. Se depositó a vacío aluminio sobre el recubrimiento de resina, para formar una capa de aluminio que tenía un espesor de  $400 \text{ \AA}$ . De este modo, se produjo y se enrolló un papel con aluminio depositado, que tenía una longitud de 2.000 metros. El rollo de papel se dejó en reposo durante 3 días, en una atmósfera mantenida a  $40^\circ\text{C}$ . Se tomaron muestras del rollo de papel en las posiciones situadas aproximadamente a  $1/3$ , aproximadamente a la mitad y aproximadamente a  $2/3$  del diámetro del rollo a partir de la periferia del rollo. Se midieron las tensiones superficiales de estas muestras y se encontró que eran de 52 dinas/cm, 54 dinas/cm y 50 dinas/cm, respectivamente.

Ejemplos 43 a 52

Un material fibroso, de estructura muy fibrosa, de polietileno de alta densidad (densidad  $0,96 \text{ g/cm}^3$ , punto de fricción  $120^\circ\text{C}$ , longitud media de las fibras 1,6 mm) se dispuso como pasta sintética, y una pasta Kraft blanqueada.

para la fabricación de papel, se dispuso como pasta natural. La pasta sintética y la pasta natural se mezclaron en las proporciones mostradas en la tabla G y se les dió la forma de una hoja por un método por vía húmeda.

Una dispersión acuosa (diámetro de partícula aproximadamente 0,1 micras, concentración de sólidos aproximadamente un 25% en peso) de una sal sódica de un copolímero de etileno/ácido metacrílico (contenido de unidades de ácido metacrílico 15% en peso, grado de neutralización 59%, densidad 0,95 g/cm<sup>3</sup>) que contenía aproximadamente 0,05 % en peso del mismo poli(alcohol vinílico) que se utilizó en los ejemplos 17 a 23, se aplicó como recubrimiento sobre una superficie del papel resultante, por dos o por cuatro veces, en una proporción de aproximadamente 2 g/m<sup>2</sup> como sólidos en cada ciclo de recubrimiento, y se secó a 110°C., durante 20 segundos cada vez, para formar un recubrimiento de resina que tenía un espesor de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 micras.

Se depositó aluminio a vacío sobre el papel resultante que tenía el recubrimiento de resina, en un dispositivo de alto vacío mantenido a  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  mmHg, para formar una capa de aluminio que tenía un espesor de aproximadamente 500 Å sobre el recubrimiento de resina.

El grado de brillo y la permeabilidad a la humedad de cada uno de los papeles con aluminio depositado, se determinaron de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 16. Los resultados se muestran en la Tabla G.

El papel con aluminio depositado obtenido en el Ejemplo 5C se perforó en una forma elíptica y se moldeó rápidamente a una temperatura del orden de 210°C., con un

tiempo de ciclo de 2 segundos, utilizando una máquina de moldeo por embutición profunda (un producto de Joh. Gietz Co; máquinas automáticas para la conformación de planchas de papel, GIETZ). Se pudo obtener con buena eficacia un plato de buena calidad, que tenía un perfil desigual fielmente reproducido.

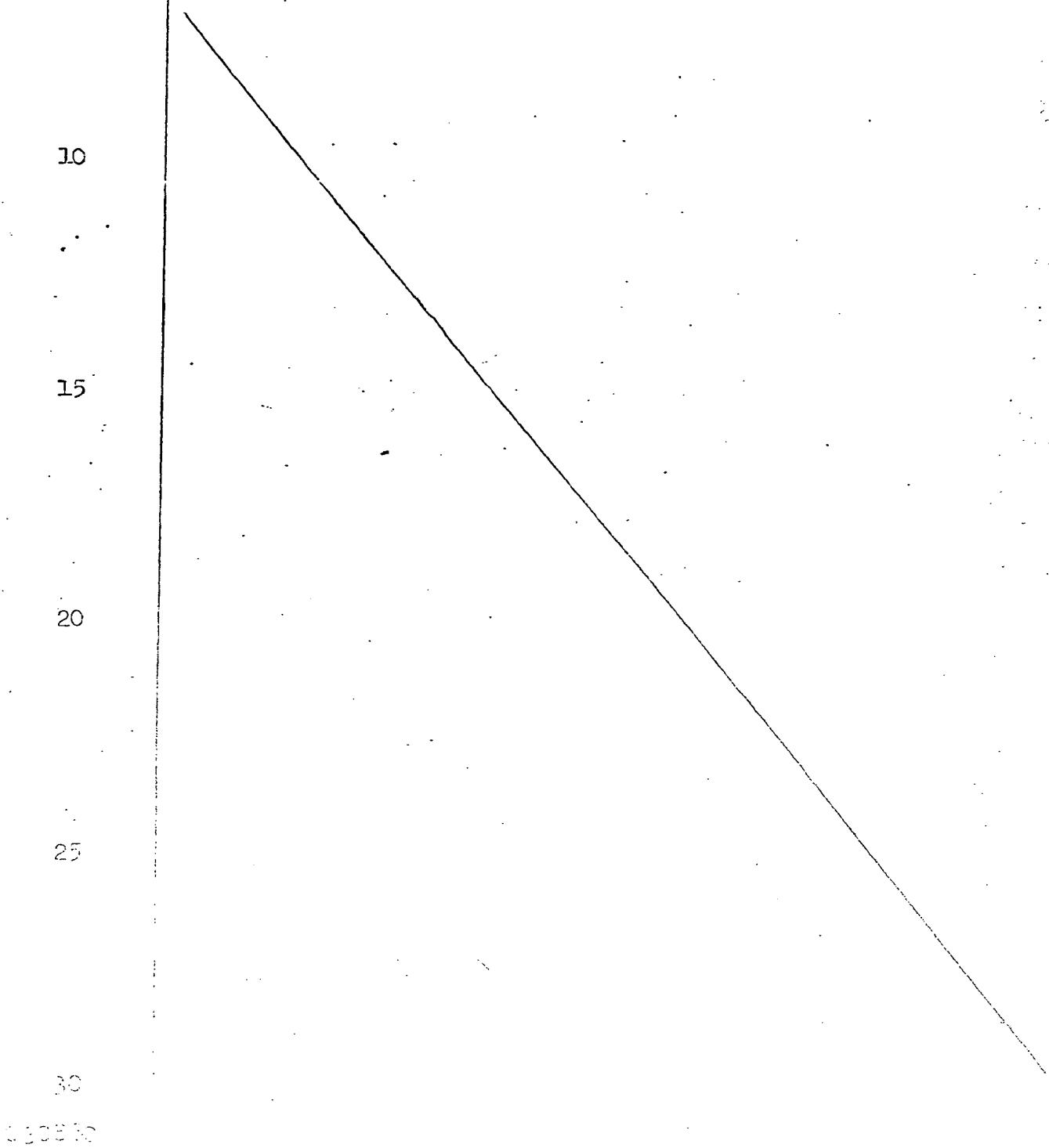


Tabla G

Ejemplo	Proporciones de mezcla de las pastas (% en peso)	Pasta sin cáscara	Pasta natural	Peso base del sustrato de papel (g/m <sup>2</sup> )	Número de ciclos de recubri- miento	Propiedades del papel con aluminio deposita- do	
						Grado de brillo	Permeabili- dad a 1a hu- medad (g/m <sup>2</sup> . 24 horas)
43	100	0	65	2	180	2	
44	60	40	75	"	170	5	
45	50	50	70	"	200	10	
46	25	75	37	"	150	23	
47	100	0	65	4	580	1	
48	60	40	75	"	450	< 1	
49	50	50	70	"	510	< 1	
50	25	75	37	"	400	< 1	
51	10	90	270	"	850	1	
52	8	92	260	"	630	< 1	

1

## - REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1a.- Un procedimiento para obtener un papel con metal depositado, que comprende aplicar un recubrimiento delgado y continuo de una resina formadora de película, que tiene buena adherencia para los metales, sobre por lo menos una superficie de un substrato de papel y, seguidamente, depositar a vacío un metal sobre la superficie del recubrimiento de resina.

15

2a.- El procedimiento de la reivindicación 1a, en el que dicho recubrimiento de resina continuo se prepara mediante aplicación de un recubrimiento de una dispersión acuosa de dicha resina formadora de película, sobre la superficie del substrato de papel.

20

3a.- El procedimiento de la reivindicación 1a, en el que dicha resina formadora de película es una resina sintética autodispersable.

25

4a.- El procedimiento de la reivindicación 3a, en el que dicha resina auto-dispersable es una resina ionómera.

26

5a.- El procedimiento de la reivindicación 3a, en el que dicha resina sintética auto-dispersable es un producto de un copolímero de vinilo cloruro metacrilílico, me-

1 ticulado con ión de metal alcalino.

5 6a.- El procedimiento de la reivindicación 3a, en el que dicha resina sintética auto-dispersable es un copolímero de etileno/ácido metacrílico que contiene de 5 a 45' en peso de unidades de ácido metacrílico, de las cuales del 30 al 80% están neutralizadas con un ión de metal alcalino.

10 7a.- El procedimiento de la reivindicación 3a, en el que dicha resina sintética auto-dispersable es una mezcla de una poliolefina sin modificar y de una poliolefina injertada con ácido carboxílico  $\alpha, \beta$  -etilénicamente insaturado.

15 8a.- El procedimiento de la reivindicación 3a, en el que dicha resina sintética auto-dispersable es una mezcla compuesta de 50 a 99 partes en peso de una resina poliolefínica y de 50 a 1 parte en peso de una poliolefina injertada con ácido carboxílico  $\alpha, \beta$  -etilénicamente insaturado, que tiene un índice de acidez de aproximadamente 50 a 150.

20 9a.- El procedimiento de la reivindicación 1a, en el que dicha dispersión acuosa tiene una concentración de sólidos de aproximadamente 10 a aproximadamente 60% en peso.

25 10a.- El procedimiento de la reivindicación 2a, en el que dicho recubrimiento se repite por lo menos dos veces.

30 11a.- El procedimiento de la reivindicación 10a, en el que dicha dispersión acuosa contiene hasta un 5% en peso de un agente termitativo no iónico o hasta un 15% en peso de polialcalino neutro, otras porciones

1 con relación al peso de la resina.

10<sup>a</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 10<sup>a</sup>, en el que dicha dispersión acuosa contiene entre aproximadamente 0,03 y aproximadamente 10% en peso, con 5 relación al peso de la resina, de poli(alcohol vinílico).

10<sup>b</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicha dispersión acuosa se aplica como recubrimiento de tal manera que la cantidad de sólidos aplicados como recubrimiento sea de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 g/m<sup>2</sup>.

15<sup>c</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el que la dispersión acuosa aplicada como recubrimiento se seca a la temperatura del punto de reblandecimiento de la resina contenida en la dispersión acuosa, o a una temperatura más alta.

20 15<sup>d</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que antes de depositar a vacío el metal, se forma sobre la superficie del substrato de papel sobre la que no se ha formado la capa de resina continua, un recubrimiento continuo y delgado de poli(alcohol vinílico).

25 16<sup>e</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 15<sup>e</sup>, en el que dicho poli(alcohol vinílico) se aplica como recubrimiento en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 5 g/m<sup>2</sup>.

20 17<sup>f</sup>.- "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN PAPEL CON METAL DEPOSITADO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con illos fines que se han especificado.

1        Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

5        Madrid, 18.NOV.1960

P.A.

10       Alberto de Elzaburu  
Por Poder

*Albeto de Elzaburu*

15

20

25

REPRODUCIR